

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ド (参考)
G01N 1/36		G01N 23/223	2G001
1/28		27/62	V
23/223		1/28	Z
27/62			L
			X
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全6頁)			

(21) 出願番号 特願2000-52701 (P 2000-52701)

(22) 出願日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 徳島 かおり

佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地

住友金属工業株式会社シチックス事業本部
内

(74) 代理人 100075535

弁理士 池条 重信 (外1名)

Fターム(参考) 2G001 AA01 BA04 CA01 GA01 KA01

LA11 NA10 NA11 NA13 NA17

QA02 RA10 RA20

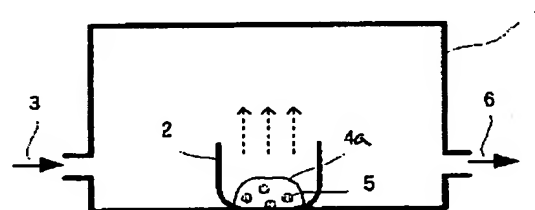
(54) 【発明の名称】 半導体基板又は薬品の不純物分析方法

(57) 【要約】

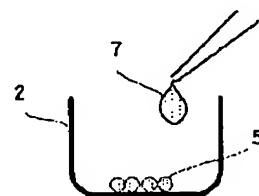
【課題】 ICP-MSや濃縮/TXRF分析法において、加熱以外の方法で評価溶液が各分析において適した溶液種にすることにより、薬液及び半導体基板の不純物分析の感度、精度を向上させた半導体基板又は薬品の不純物分析方法の提供。

【解決手段】 被検査不純物などを溶解含有する評価溶液を、加熱することなく減圧下で蒸発させて、残渣を濃度が低い希酸溶液で溶解させて再評価溶液となすことにより、汚染や副生成物を生成せず濃縮可能であり、さらに乾固された残留物は希薄で少量の回収溶液でも回収が容易であり、より高感度、高精度の分析が可能になる。

a)



b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 被検査不純物などを溶解含有する酸またはアルカリ性溶液からなる評価溶液をICP-MSにて分析して不純物量を特定する半導体基板又は薬品の不純物分析方法において、前記評価溶液を加熱することなく減圧下で濃縮又は乾固させる工程、その残渣を弗酸又は塩酸溶液で溶解させて再評価溶液となす工程、再評価溶液を分析する工程を含む半導体基板又は薬品の不純物分析方法。

【請求項2】 被検査不純物などを溶解含有する酸またはアルカリ性溶液からなる評価溶液を濃縮/TXRF法にて分析して不純物量を特定する半導体基板又は薬品の不純物分析方法において、前記評価溶液を加熱することなく減圧下で濃縮又は乾固させる工程、その残渣を弗酸又は塩酸溶液で溶解させて再評価溶液となす工程、再評価溶液を加熱することなく減圧下で乾固させて残渣を分析する工程を含む半導体基板又は薬品の不純物分析方法。

【請求項3】 弗酸又は塩酸溶液は、濃度0.001~0.05%で液量が20~100 μ lである請求項1又は請求項2に記載の半導体基板又は薬品の不純物分析方法。

【請求項4】 減圧下で濃縮又は乾固させる手段は、減圧容器内を窒素又はアルゴン等の不活性ガスからなる清浄ガスで置換し、酸化及び汚染を防止して行う方法である請求項1又は請求項2に記載の半導体基板又は薬品の不純物分析方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、シリコン半導体基板に存在する金属不純物を分析する方法、薬液中に存在する金属不純物を分析する不純物分析方法の改良に係り、被検査不純物などを溶解含有する評価溶液を、加熱することなく減圧下で蒸発させて、残渣を濃度が低い希酸溶液で溶解させて再評価溶液となすことにより、汚染や副生成物を生成せず濃縮し、より高感度、高精度の分析を可能にした半導体基板又は薬品の不純物分析方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 シリコン半導体基板及びデバイス製造に用いられる薬液中の極微量金属不純物評価は、原子吸光分析(Atomic Absorption Spectrometry:AAS)、誘導結合プラズマ質量分析(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry:ICP-MS)等で分析されている。

【0003】 半導体基板の清浄度評価においても、基板表面不純物に対して気相分解法(Vapor Phase Decomposition:VPD)や直接弗酸溶液等でシリコン半導体基板表面を分解し、超純水や薬液中に回収する方法が用いられ、基板表面層、内部の不純物であれば弗酸と硝酸の混合溶液等でシリコンをエッチングし、この処理溶液を前記AAS、ICP-MSで分析する化学分析方法やシリコン半導体基板表面に対して全反射蛍光X線分析(Total Reflection X-Ray

Fluorescence:TXRF)で分析する物理分析方法がある。

【0004】 また、薬液中の極微量金属不純物や基板表面不純物の評価は、濃縮/TXRF法でも行われている。薬液もしくは基板表面不純物であれば、処理溶液をシリコン半導体基板上に滴下し、加熱などの手段で蒸発させ、乾固した不純物をTXRFで分析する方法である。

【0005】 分析の前には、これらの評価方法を高感度に且つ高精度に分析するため、評価溶液を加熱により濃縮したり、評価溶液に薬液を添加しながら加熱して分析感度や精度的に悪影響を及ぼす物質を分解させたり、蒸発させる等の前処理も行われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上述の各分析方法には、それぞれの問題点がある。以下、その詳細を述べる。例えば、AAS分析は、定量下限が数百ppt~数ppbしかなく、さらに多元素分析するのに評価溶液量が元素数の数倍必要となる問題がある。

【0007】 ICP-MS分析は、定量下限がpptと高感度で、多元素分析が可能であるが、使用される酸やアルカリ性溶液の比較的濃い溶液は、分析装置内からの不純物の溶出によって分析感度と精度が低下する。また、シリコン半導体基板のエッチング液等はシリコンを多く含むが、シリコン濃度増加と比例して分析感度が低下する問題がある。

【0008】 濃縮/TXRF分析法においては、濃縮痕面積が測定エリアより小さく、さらにその直径が1~2mm以下であることが望ましい。そのため、濃縮/TXRF分析において処理溶液を滴下するためのシリコン半導体基板は、自然酸化膜を弗酸溶液等で撥水处理を行っておく。しかし、評価溶液がシリコン半導体基板表面に対してぬれ性の良い溶液を滴下した場合は、液滴が広がるため濃縮痕面積が広くなる。

【0009】 また、評価溶液が硝酸、過酸化水素水、オゾン水等の溶液の場合は、シリコン半導体基板上の濃縮痕の残渣が多量に形成されたりすることから、表面が平坦でなくなったり、濃縮痕面積が広くなる。また、評価溶液が弗酸と硝酸の混合溶液である場合はシリコン半導体基板をエッチングしてしまうことから、表面が平坦でなくなる。残渣が多量に形成されたり表面が平坦でなくなると、X線の散乱のため精度が低下したり、測定自体が不可能になる。濃縮痕面積が広くなると、TXRFの検出器の感度分布に起因して不純物の蛍光X線強度が低下する。

【0010】 シリコン半導体基板のエッチング液等の評価溶液を濃縮もしくは分解等を行う加熱前処理では、加熱することにより分析対象とする元素を含んだケイ素化合物の副生成物が生成して精度が低下する。精度を上げるためには前記副生成物を分解回収するために、さらに多量の酸溶液が必要である。また、加熱による評価溶液収容器からの不純物の溶出等で処理時の汚染防止管理が難しいなどの問題がある。

【0011】この発明は、特に、ICP-MSや濃縮/TXRF分析法において、加熱以外の方法で評価溶液が各分析において適した溶液種にすることにより、薬液及び半導体基板の不純物分析の感度、精度を向上させた半導体基板又は薬品の不純物分析方法の提供を目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】発明者は、ICP-MSや濃縮/TXRF分析法において、評価溶液による不純物分析の感度、精度がばらついたり低下する問題の解消を目的に、評価溶液の前処理について種々検討した結果、被検査不純物などを溶解含有する評価溶液を、加熱することなく減圧下で蒸発させて、残渣を濃度が低い希酸溶液で溶解させて再評価溶液となすことにより、1)汚染や副生成物を生成せず濃縮可能であり、2)さらに乾固された残留物は希薄で少量の回収溶液でも回収が容易であり、3)より高感度、高精度の分析が可能になることを知見し、この発明を完成した。

【0013】すなわちこの発明は、被検査不純物などを溶解含有する酸またはアルカリ性溶液からなる評価溶液をICP-MSにて分析して不純物量を特定する半導体基板又は薬品の不純物分析方法において、下記工程を含む半導体基板又は薬品の不純物分析方法である。前記評価溶液を加熱することなく減圧下で濃縮又は乾固させる工程、その後、残渣を弗酸又は塩酸溶液で溶解させて再評価溶液となす工程、再評価溶液を分析する工程。

【0014】また、この発明は、前記評価溶液を濃縮/TXRF法にて分析して不純物量を特定する半導体基板又は薬品の不純物分析方法において、下記工程を含む半導体基板又は薬品の不純物分析方法である。前記評価溶液を加熱することなく減圧下で濃縮又は乾固させる工程、その後、残渣を弗酸又は塩酸溶液で溶解させて再評価溶液となす工程、再評価溶液を加熱することなく減圧下で乾固させて残渣を分析する工程。

【0015】

【発明の実施の形態】この発明において、評価溶液を加熱することなく減圧下で濃縮又は乾固させる手段は、例えば減圧可能な容器を用いて容器内を清浄ガスが通過可能にするなど、容器内を清浄ガスで置換可能にすることで汚染を防止しながら溶液を蒸発させる方法が採用できる。

【0016】かかる清浄ガスには、窒素やアルゴン等不活性ガスを用い、清浄ガスには酸素を含まないか、含まれても極微量である非酸化性ガスを用いることにより、濃縮又は乾固中に酸化物も形成され難くなる。

【0017】この発明において、減圧下で濃縮又は乾固した残渣を弗酸又は塩酸溶液で溶解させて再評価溶液とするのは、各分析感度や精度に影響を与えない適切な液量の溶液を得て、残留物が溶解した溶液の分析を行うことで、分析感度と精度のばらつきをなくして大きく向上させるためである。

【0018】再評価溶液を作製するための希酸溶液は、ICP-MS分析や濃縮/TXRF分析法の感度や精度的に悪影響を与えない程度の薄い濃度で且つ乾固後の残留物を回収するのに足りる液量を満たし、それぞれの分析定量下限を下回らない濃度を保つなるべく少量が望ましいことから、その濃度は0.001~0.01%、液量は20~100 μ lであることが好ましい。さらに好ましくは、濃度は0.001~0.005%、液量は20~50 μ lである。

【0019】この発明において、希酸溶液としては、弗酸及び塩酸系溶液が好ましく、濃縮/TXRF法にて分析する場合には、シリコン半導体基板上に滴下すると接触角度が70°以上の液滴となり、基板表面に拡がることはない。また、硝酸や過酸化水素水、オゾン水等の酸素を含む溶液のように濃縮又は乾固中に酸化物を形成しない。

【0020】ICP-MSにて分析する場合、希酸溶液は分析装置内からの不純物の溶出によって影響がより少ない塩酸溶液が望ましい。しかしながら、弗酸溶液においても影響がほとんど無くなる0.001~0.005%の濃度であれば分析は可能である。

【0021】濃縮/TXRF法にて分析する場合は、再評価溶液を加熱することなく減圧下で乾固させて残渣を分析するが、減圧下での溶液の蒸発には前述の減圧容器を用いると良い。

【0022】TXRFで分析する場合、残渣はTXRFの検出器の測定視野面積(10mm ϕ)内に入ることが望ましく、そのためには希酸溶液の液量はシリコン半導体基板上に滴下された液滴が約8mm ϕ となる100 μ l以下にすると良い。

【0023】TXRFの検出器の感度分布による強度低下の影響を少なくするには残渣のサイズを小さくすることや残渣をなるべくTXRFの検出器の中央で測定することが有効であるが、これには希酸溶液の液量は20~50 μ lに液滴サイズが小さくなり、液滴が滴下位置から動くことなく同位置で乾固し、残渣は小さくなる。

【0024】この発明において、減圧下で濃縮又は乾固する方法は汚染がなく、副生成物を生成せずに評価溶液を濃縮させることが可能であり、乾固された残留物は希薄で少量の回収溶液でも回収が容易である。また、このような処理を行った処理溶液は酸濃度が希薄であることや、濃縮/TXRF分析法で濃縮処理をする場合でも酸化物を形成させ難くなり、濃縮痕が小さくなる利点がある。

【0025】この発明の方法は、ICP-MSやTXRF等の各分析装置の感度や精度に悪影響を及ぼすことなく、感度や精度のばらつきを減少させて高精度の分析が可能になる。

【0026】

【実施例】実施例1

シリコン半導体基板表面の金属不純物をICP-MS又は濃縮/TXRF法にて評価する工程例を説明する。まず、評価溶液を作成するための所要の溶液を、評価対象のシリコン半導体基板表面上に滴下して当該基板表面の金属不純物を溶液内に含有させる。

【0027】得られた評価溶液4aは、減圧装置1内で蒸発させる。図1aに示すごとく減圧装置1は密閉容器に清浄ガス(矢印)の導入口3と減圧手段に接続された排気口6を有する構成で、耐薬品性の材質からなる収納容器2に評価溶液4aを収容して減圧装置1内に配置し、清浄ガスを導入、流下させることにより溶媒を蒸発させ、評価溶液4aを濃縮又は乾固させて残渣5となす。

【0028】その後、図1bに示すごとく収納容器2内の残渣5に、所定量の希酸溶液7を滴下させて再評価溶液4bを作製する。得られた再評価溶液4bをそのままICP-MS法にて評価し、含有される金属不純物を特定することができる。

【0029】一方、図2aに示すごとく、前記の再評価溶液4bを前記減圧装置1内に収容した濃縮/TXRF用のシリコン半導体基板8上の滴下位置調整治具12に有する穴12'に相対する位置に滴下した後、清浄ガスを導入、流下させることにより、溶媒を蒸発させて再評価溶液4bを乾固させて残渣5となす。

【0030】図2bに示すごとく、減圧下でこの液滴は同位置で動くことなく、直径を小さくしながら蒸発していく。全て蒸発乾固した後、表面に残った濃縮痕である残渣5を全反射蛍光X線分析装置10内のTXRF検出器が滴下位置調整治具12に有する穴12'と同一座標になるように設定して分析し、含有される金属不純物を定性、定量することができる。

【0031】実施例2

シリコン半導体基板表面の金属不純物を凝縮/TXRF法にて評価する実施例を説明する。シリコン半導体基板表面の金属不純物の回収は、次の工程で行った。まず、シリコン半導体基板を密閉容器内において弗酸蒸気に曝した後、塩酸と過酸化水素水の混合液100 μ lを表面に滴下し、その液滴を表面全体に走査して不純物を回収した。この回収溶液を評価溶液とした。

【0032】次に、図1に示すごとく、回収した評価溶液をテフロン製評価溶液収納容器に入れ、減圧装置の密閉容器内を窒素ガスで置換しながら減圧し、評価溶液を蒸発させて乾固した。さらに、テフロン製評価溶液収納容器内の残留物を、0.005%塩酸20 μ lを滴下して回収し再評価溶液となした。

【0033】図2に示すごとく、この再評価溶液を濃縮/TXRF用のシリコン半導体基板上の滴下位置調整治具に有する穴に相対する位置に滴下して減圧装置内を窒素ガスで置換しながら減圧し、評価溶液を蒸発させて乾固した。なお、濃縮/TXRF用のシリコン半導体基板は、表面の自然酸化膜を弗酸で分解し撥水面とした清浄なシリコン半導体基板である。

【0034】濃縮/TXRF用のシリコン半導体基板表面上に滴下した約20 μ lの再評価溶液は、基板表面に拡がることはなく、表面との接触面積が直径3mm程度の液滴となる。減圧下でこの液滴は同位置で動くことなく、直径を

小さくしながら蒸発していく。全て蒸発乾固した後、表面に残った濃縮痕をTXRFで分析した。

【0035】比較例

比較のため、実施例2で得られた評価溶液を図2aに示す方法でそのまま濃縮処理した。この従来法では、濃縮/TXRF用のシリコン半導体基板表面上に滴下した評価溶液の約100 μ lは表面に拡がることはなく、表面との接触面積が直径8mm程度の液滴となる。減圧下でこの液滴は同位置で動くことなく、直径を小さくしながら蒸発していく。全て蒸発乾固した後、表面に残った濃縮痕をTXRFで分析した。

【0036】実施例及び比較例の評価

実施例2の再評価溶液を濃縮して表面に残った濃縮痕をTXRFで分析した結果と、従来法による評価溶液をそのまま濃縮して表面に残った濃縮痕をTXRFで分析した結果を比較した。

【0037】図3に濃縮痕のSEM観察写真を示す。図3aに示す比較例の濃縮痕は直径5mm程の円形であり、酸化物を多量に形成している。これに対し図3bに示す、この発明法による濃縮痕は直径1.5mm程と小さく、酸化物の生成量も非常に少ない。TXRFで測定した結果、従来法では表面粗さを表わす指標となるW-L β 1強度(cps)は200~1000cpsとバラツキが大きかったが、この発明法では、200~300cpsとバラツキが抑えられていたことを確認した。

【0038】また、評価溶液を乾固させた残留物を回収する溶液の液量及び濃度と回収率の関係を調べた結果を図4a, bのグラフに示す。再評価溶液を作成するための溶液の液量は20 μ l以上、濃度が塩酸および弗酸で0.001~0.01%であれば残留物の回収率が良好であることを確認した。なお、この濃度はICP-MS分析においても感度や精度に悪影響を及ぼさない程度の濃度である。

【0039】実施例2の評価溶液をICP-MSで分析する方法で求めたVPD/ICP-MS法の結果と、実施例2並びに比較例の方法で分析した結果との比較を、VPD/ICP-MS法と濃縮/TXRF法の相関グラフとして図5に示す。図5bに示すこの発明法で得られた相関性は、図5aに示す比較法よりも良好であることが分かる。

【0040】

【発明の効果】実施例からも明らかのように、この発明では、評価溶液を汚染することなく減圧下で蒸発乾固させ、濃度が低い希酸溶液で溶解させて再評価溶液となして濃縮することができ、残留物は回収溶液が少量かつより希薄な濃度でも容易であることから、ICP-MSやTXRF等の分析に影響を及ぼすことなく、高感度、高精度の評価が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による分析法の工程を示す説明図で、aは減圧装置、bは評価溶液収納容器を示す。

【図2】この発明による濃縮/TXRF法の工程を示す説明図で、aは減圧装置での蒸発乾固、bは全反射蛍光X線分析

装置でのTXRF検出を示す。

【図3】濃縮度のSEM写真であり、aは従来法、bはこの発明の場合を示す。

【図4】a, bは、この発明法で用いる希酸溶液の液量及び濃度と回収率の関係を示すグラフである。

【図5】VPD/ICP-MS法による分析結果と従来法及びこの発明法の分析結果との相関関係を示すグラフであり、aは従来法、bはこの発明の場合を示す。

【符号の説明】

1 減圧装置

2 評価溶液収納容器

3 導入口

4a 評価溶液

4b 再評価溶液

5 残渣

6 排気口

7 希酸溶液

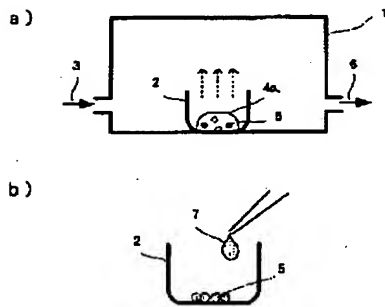
8 シリコン半導体基板

9 検出器

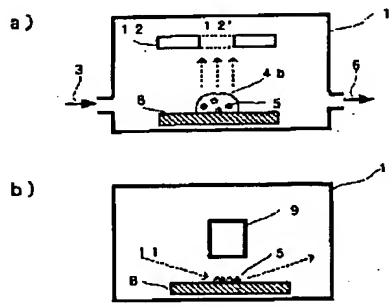
10 全反射蛍光X線分析装置

10 12 滴下位置調整治具

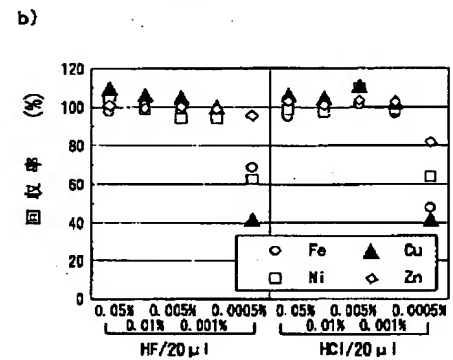
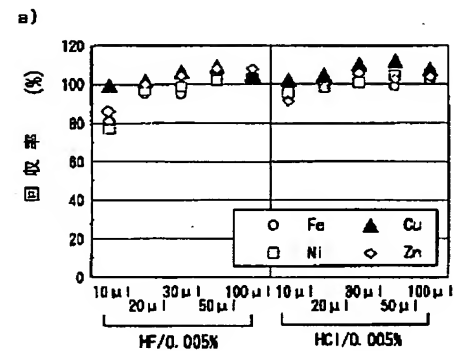
【図1】



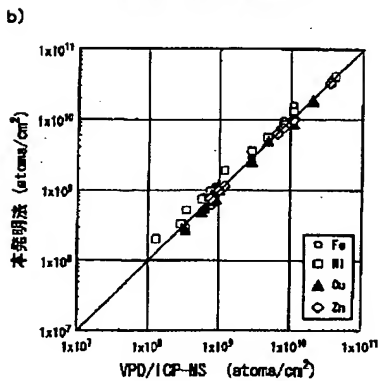
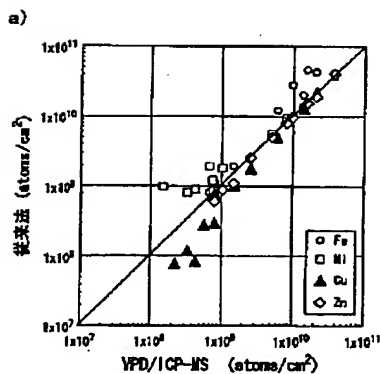
【図2】



【図4】



【図5】



【図 3】

